第 51 卷 第 1 期 金属学报 Vol.51 No.1
2015 年 1 月 第49–56页 ACTA METALLURGICA SINICA Jan. 2015 pp.49–56

# 铁基非晶涂层在NaCl和$H_2SO_4$溶液中的钝化行为*

王 勇[1,2] 郑玉贵[3] 王建强[4] 李美玲[5] 沈 军[1]

1) 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201084
2) 东北石油大学机械科学与工程学院, 大庆 163318
3) 中国科学院金属研究所核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016
4) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016
5) 鞍山师范学院物理系, 鞍山 114001

**摘 要** 采用超音速火焰喷涂(HVOF)方法制备了一种FeCrMoMnWBCSi非晶态合金涂层, 测试并分析了非晶涂层组织、钝化膜成分及涂层在不同浓度NaCl和$H_2SO_4$介质中的钝化行为, 并与304不锈钢和ND钢进行对比. 结果表明, 非晶涂层由于钝化膜中高含量的Cr, Mo及W的氧化物, 钝化区间宽, 抗钝化膜破裂能力强, 孔隙的存在降低其均匀腐蚀抗力. 304不锈钢钝化膜破裂电位较低且与NaCl溶液浓度密切相关. 304不锈钢和ND钢只有在浓$H_2SO_4$溶液中具有较稳定的钝化特征, 非晶结构有助于涂层在稀$H_2SO_4$溶液中形成更加稳定的钝化膜, 厚度较小的涂层(200 μm)具有较高的非晶相含量, 形成的钝化膜较厚, 耐蚀性更加优异.

**关键词** 非晶涂层, 超音速火焰喷涂, 钝化, 电化学腐蚀

**中图法分类号** TG174 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)01-0049-08

# PASSIVATION BEHAVIOR OF Fe-BASED AMORPHOUS METALLIC COATING IN NaCl AND $H_2SO_4$ SOLUTIONS

*WANG Yong*[1,2], *ZHENG Yugui*[3], *WANG Jianqiang*[4], *LI Meiling*[5], *SHEN Jun*[1]

1) School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201084
2) School of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318
3) Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
4) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
5) Physics Department, Anshan Normal College, Anshan 114001

*Correspondent: SHEN Jun, professor, Tel: (021)69581009, E-mail: junshen@tongji.edu.cn*

*Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51274151 and 51025415), China Postdoctoral Science Foundation (No.2014M551447), Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No.QC2013C056), Science and Technology Research Projects of Heilongjiang Province Education Department (No.12541079)*

Manuscript received 2014–05–21, in revised form 2014–08–26

**ABSTRACT** Amorphous alloy is a new type of material that exhibits exceptional properties or combinations of properties that are often not achievable in conventional crystalline materials. Fe-based amorphous alloys has attracted significant attention over the last few decades because of their low cost and enhanced mechanical performance.

* 国家自然科学基金项目51274151和51025415, 中国博士后科学基金项目2014M551447, 黑龙江省自然科学基金项目QC2013C056和黑龙江省教育厅科学技术研究项目12541079资助
收到初稿日期: 2014–05–21, 收到修改稿日期: 2014–08–26
作者简介: 王 勇, 男, 1979年生, 副教授, 博士
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00272

However, they are more suitable for the industrial application of coatings due to the fatal disadvantages of poor toughness. High velocity oxygen-fuel (HVOF) spraying is a good way to make amorphous alloy coatings (AMCs), for the individual droplets are cooled at a rate of around $10^7$ K/s which is much higher than the critical cooling rate of the amorphous alloys during the thermal spraying. Fe-based AMCs obtained by using the HVOF spray method are important materials for industrial applications because of high glass-forming ability and exceptional performances, such as excellent corrosion resistance, high hardness, and superior wear resistance. In this work, Fe-CrMoMnWBCSi AMCs were prepared by HVOF thermal spray. The microstructure and amorphous characteristics of AMCs were characterized by SEM and XRD. Electrochemical corrosion behavior of AMCs was investigated in different concentration of NaCl and $H_2SO_4$ solutions compared with that of 304 stainless steel and ND steel. The surface film of materials after immersed in two solutions was analysed by XPS. The results indicated that HVOF thermal spraying Fe-based AMCs presented dense layered structure, high amorphous phase content and low porosity. The composite structure of AMCs was formed with some nanocrystallite phases embedded in the amorphous matrix. AMCs exhibited better resistance to pitting corrosion and relatively low uniform corrosion resistance due to the porosity, while the pitting potential of 304 stainless steel was sensitive to NaCl concentration. XPS results revealed that the presence of Cr, Mo and W oxides in the passive film of AMCs may result in the better corrosion resistance. The enrichment of $Mo^{4+}$ oxides on the surface favored the formation of a more stable and protective layer which could be assumed to be responsible for the observed high stability of passive film. The diminishing or avording pores may be beneficial to further improve the pitting corrosion resistance of AMCs in NaCl solution. In all cases, AMCs showed better resistance to $H_2SO_4$ solutions corrosion due to the high stability of passive film. 304 stainless steel and ND steel presented stable passivation behavior only in high concentration of $H_2SO_4$ solution. In the lower concentration solution of $H_2SO_4$, the amorphous structure of the thinner coatings could facilitate the formation of thicker passivation film and lead to the higher corrosion resistance. The corrosion resistance of AMCs in $H_2SO_4$ solution could be enhanced significantly by formation of high amorphous phase.

**KEY WORDS** amorphous metallic coating (AMC), high-velocity oxygen-fuel (HVOF), passivation, electrochemical corrosion

非晶态合金是远离平衡态、结构无序的刚性固体物质, 具有许多特异的物理、化学性质, 由于不存在晶体材料的晶界、偏析等缺陷, 表现出许多晶体材料所不具备的优异性能, 如接近理论值的高强度、高硬度、高弹性极限、优异的磁各向同性及优良的耐腐蚀性等. 自上世纪80年代开始, 非晶态合金一直成为国内外材料科学和凝聚态物理学界的研究开发重点, 并被誉为继钢铁和塑料后材料领域的第三次革命[1]. 自1995年第一个块体铁基非晶态合金$Fe_{73}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4$被开发以来, 铁基非晶态合金一直以来都是人们研究的热点[2]. 高的强度和耐蚀性、高的玻璃形成能力、低廉的价格及简单的制备工艺等, 有望使其作为新型的工程材料得以应用.

与所有非晶态合金一样, 脆性高、塑性低限制了铁基非晶态合金作为结构材料的应用, 如能制备成一种涂层材料则能拓宽其应用领域[3~6]. 超音速火焰喷涂(high velocity oxygen-fuel, HVOF)技术使得制备非晶涂层(AMCs)得以实现, 逐渐成为学者研究的重点. HVOF是20世纪80年代兴起的一种热喷涂技术, 由于在喷涂时提高了熔滴射流速度并降低了颗粒的过热程度, 制备的涂层孔隙率较低, 多用来制备耐蚀合金涂层[3]. 一般非晶形成的条件是最大临界冷却速度达到$10^6$ K/s以上, 而HVOF热喷涂可以获得临界冷却速度$10^7$ K/s左右, 使得多数合金成分都可在临界速度以上喷涂而形成非晶态组织. 另外, 在热喷涂过程中, 非晶涂层晶化和氧化难以避免, 晶化相提高了涂层的硬度, 有利于提高涂层的耐磨性, 使得非晶涂层尤其适用于腐蚀磨损等条件苛刻的环境[7~10]. 采用HVOF技术制备高耐蚀耐磨的铁基非晶涂层, 已成为非晶合金走向工业化应用的突破口之一, 将成为工业领域一种极具应用价值的材料, 为工业界带来巨大的效益[11].

随着非晶材料工程化应用的推进, 对其腐蚀问题的关注显得尤为重要. 非晶态合金具有单相均匀的结构特征及成分设计的灵活可控性, 这些为深入研究腐蚀问题提供了全新的视角. 非晶态合金耐蚀性主要取决于其化学均匀性和钝化能力, 铁基非晶态合金在NaOH[12], NaCl[8,13~14], HCl[15]和$H_2SO_4$[13,16]等腐蚀介质中呈现出优异的钝化特征, 极化曲线上存在较宽的钝化区, 阳极极化至1 V (*vs* Ag/AgCl)时也

不会发生点蚀. 非晶涂层虽然与块体非晶合金具有相同的成分, 但由于其不相同的微观结构特征, 其钝化行为表现出一定差异性, 目前尚缺少对其钝化行为系统的评价. 由于材料表面钝化膜的形成和溶解过程直接与所测试溶液的性质密切相关, 为理解非晶涂层的钝化机理, 在不同腐蚀性溶液中研究其钝化膜的稳定性尤为重要.

本工作采用HVOF法制备铁基非晶涂层, 对涂层组织结构进行分析, 借助电化学工作站研究非晶涂层在NaCl和$H_2SO_4$溶液中的钝化性能, 同时分析涂层表面钝化膜的结构和成分, 确定非晶涂层在2种腐蚀介质中的钝化稳定机理.

## 1 实验方法

利用电磁感应熔炼制备质量分数为$Fe_{54.2}Cr_{18.3}Mo_{13.7}Mn_{2.0}W_{6.0}B_{3.3}C_{1.1}Si_{1.4}$的母合金. 利用气体雾化法制备非晶粉末, 粉末尺寸小于45 μm. HVOF喷涂采用DJ2700系统, 基体选用304不锈钢06Cr19Ni10. 喷涂距离250 mm, 送粉速率20 g/min, 氧/燃气比4.6∶1. 喷涂涂层厚度分别为200和400 μm, 分别记为AMCs1和AMCs2. 同时, 采用熔体旋辊急冷法制备成分相同、宽2~3 mm, 厚约50 μm的非晶条带.

非晶条带和涂层样品的X射线衍射(XRD)分析在Rigaku D/max2400衍射仪上进行. 利用Quanta600扫描电子显微镜(SEM)观察非晶涂层的组织结构. 玻璃转变和晶化行为在Netzsch-404C型高温差示扫描热量分析仪(DSC)上完成, 升温和降温速率20 K/min.

钝化性能测试在电化学测试系统EG&G PAR 2273上进行, 采用三电极系统, 辅助电极为Pt电极, 工作电极为样品, 参比电极则为饱和甘汞电极(SCE). 腐蚀介质选用NaCl和$H_2SO_4$溶液, 对比材料包括: 304不锈钢06Cr19Ni10和耐硫酸用ND钢09CrCuSb. 电化学测试时, 当开路电位稳定后, 进行动电位极化(potentiodynamic polarization)曲线测量, 扫描速率为0.1667 mV/s. 电化学阻抗谱(EIS)采用10 mV扰动电位, 测试频率范围$10^4$~$10^{-2}$ Hz. 不锈钢点蚀电位的确定参照GB/T17899-1999标准, 涂层的钝化膜破裂电位则以极化曲线上电流密度急剧增加所对应的电位为准.

X射线光电子能谱(XPS)表面分析在ESCALAB 250表面分析仪上进行. 采用Al靶作为X射线源. 非晶涂层、304不锈钢和ND钢在NaCl和$H_2SO_4$溶液中浸泡腐蚀10 h后进行XPS测试.

## 2 实验结果

### 2.1 非晶涂层组织与结构特征

图1为非晶条带和涂层的DSC曲线. 由图可见, 曲线出现明显的玻璃转变点、过冷液相区和晶化放热峰, 非晶条带和涂层均经历了玻璃转变和晶化过程. 涂层厚度不同, 非晶相含量有所差异, AMCs1为74.9%, AMCs2为70.1%, 呈现出随厚度增加而降低的趋势, 这是由于喷涂过程所集聚的热量对已沉积的非晶涂层产生局部加热所致[4,17]. 图2所示的XRD谱显示, 非晶条带在40°~50°范围内显示出漫散的衍射峰, 表明其为完全非晶态结构. 而非晶涂层图谱中出现一些尖锐的晶体峰, 较厚的涂层尖锐晶体峰更为明显, 晶体相主要由碳化物、硼化物和极少量的氧化物组成.

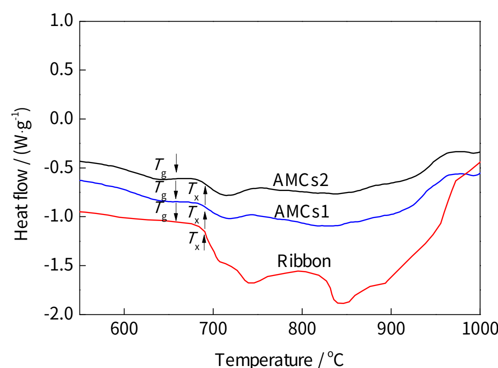



图1 $Fe_{54.2}Cr_{18.3}Mo_{13.7}Mn_{2.0}W_{6.0}B_{3.3}C_{1.1}Si_{1.4}$非晶条带和涂层的DSC曲线

**Fig.1** DSC curves for the as-quenched $Fe_{54.2}Cr_{18.3}Mo_{13.7}Mn_{2.0}W_{6.0}B_{3.3}C_{1.1}Si_{1.4}$ amorphous ribbon and amorphous metallic coatings (AMCs) (AMCs1 and AMCs2 represent the coatings with thickness of 200 and 400 μm, respectively; $T_g$—glass transition temperature, $T_x$—crystallization temperature)

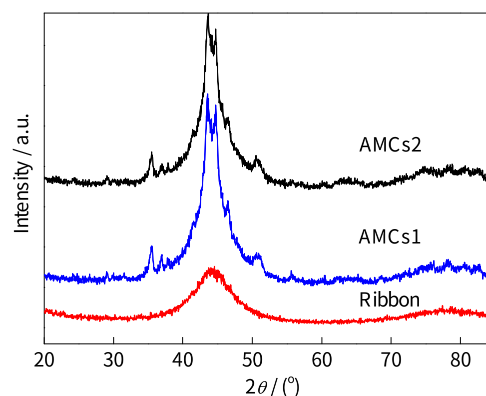



图2 $Fe_{54.2}Cr_{18.3}Mo_{13.7}Mn_{2.0}W_{6.0}B_{3.3}C_{1.1}Si_{1.4}$非晶条带和涂层的XRD谱

**Fig.2** XRD spectra for the as-quenched $Fe_{54.2}Cr_{18.3}Mo_{13.7}Mn_{2.0}W_{6.0}B_{3.3}C_{1.1}Si_{1.4}$ amorphous ribbon, AMCs1 and AMCs2

非晶涂层的表面及侧面组织特征如图3所示. 由图可见, 涂层喷涂表面基本熔融均匀, 局部存在少量未熔或半熔颗粒, 在这些颗粒附近及之间的搭接处易于形成孔隙(图3a和d). 图3b和e为抛光后的表面, 存在大量孔隙. 涂层侧面基本呈现出HVOF制备过程中典型的层状特征(图3c和f), 除层与层之间存在的尺度较大的孔隙外, 还出现一些灰色的氧化物区域. 对比2种涂层, 随厚度增加, 未熔颗粒数量、孔隙率及氧化程度随之增加. 非晶涂层与基体界面结合良好、致密, 没有出现明显的结合缺陷.

**2.2 非晶涂层在NaCl溶液中的钝化行为**

图4为非晶条带、涂层和304不锈钢在1%和3% NaCl (质量分数)溶液中的动电位极化曲线和EIS谱. 非晶条带和涂层在NaCl溶液中均呈现出明显的钝化特征, 钝化膜破裂电位相差不大, 约1.1 V左右, 反映出抵抗局部腐蚀能力相当. 304不锈钢点蚀电位较低, 且随NaCl溶液浓度增加而降低, 由在1%NaCl溶液中的0.4 V降低为在3%NaCl溶液中的0.1 V, 说明其抵抗局部腐蚀的阻力降低. 非晶涂层在NaCl溶液中抵抗局部腐蚀的阻力远高于304不锈钢.

非晶条带和涂层钝化电流密度均随NaCl浓度增加而增大, 其中条带的钝化电流密度从$10^{-6}$ A/cm$^2$增至$10^{-5}$ A/cm$^2$, 而涂层则由$10^{-4}$ A/cm$^2$增大到$10^{-3}$ A/cm$^2$. 非晶涂层与相同成分的条带相比, 在同种介质中形成的钝化电流密度更大, 归因于涂层孔隙对于均匀腐蚀抗力的影响, 降低孔隙率是提高非晶涂层均匀腐蚀抗力的关键[4]. 304不锈钢呈现出最低的钝化电流密度(<$10^{-6}$ A/cm$^2$), 并且随NaCl溶液浓度的变化不大, 说明其在测试浓度范围内具有最大的耐均匀腐蚀阻力. 在同种浓度溶液中, 厚的涂层AMCs2的钝化电流密度低于薄的涂层AMCs1, 源自于非晶涂层厚度增加, $Cl^-$在涂层中的扩散阻挡作用增强所致[9,18].

从4b和d所示的Nyquist图可以看出, 所有材料在高频区域均出现1个半圆形的容抗弧特征, 高的容抗弧反映出高的腐蚀阻力[19]. 由图4b可见, 在1% NaCl溶液中, 材料腐蚀阻力大小顺序为: 条带>304不锈钢>厚涂层>薄涂层. NaCl浓度增加, 材料腐蚀阻力大小顺序不变, 但所有的阻抗值均呈降低趋势(图4d), 说明增加NaCl浓度降低了材料的腐蚀阻力, 这也与上述极化曲线分析的结果相一致. 可见, 非晶涂层和条带均表现出快速钝化和稳定钝化的特征, 形成的钝化区间较宽, 具有优异的抗钝化膜破裂能力. 304不锈钢呈现出较窄的钝化区间, 点蚀电位较低, 抗钝化膜破裂能力差, 这种差异性主要与非晶结构和所形成的钝化膜成分不同密切相关.

**2.3 非晶涂层在$H_2SO_4$溶液中的钝化行为**

非晶条带、涂层、304不锈钢和ND钢在20%和50%$H_2SO_4$ (质量分数)溶液中的动电位极化曲线和EIS谱如图5所示. 由图5a所示的极化曲线可知, 在$H_2SO_4$浓度较低时, 非晶涂层具有典型的钝化特征, 钝化区间较宽且稳定, 薄涂层AMCs1的钝化电流密度低于厚涂层AMCs2. 非晶条带具有最低的钝化电流密度, 304不锈钢钝化膜破裂电位与非晶条带和

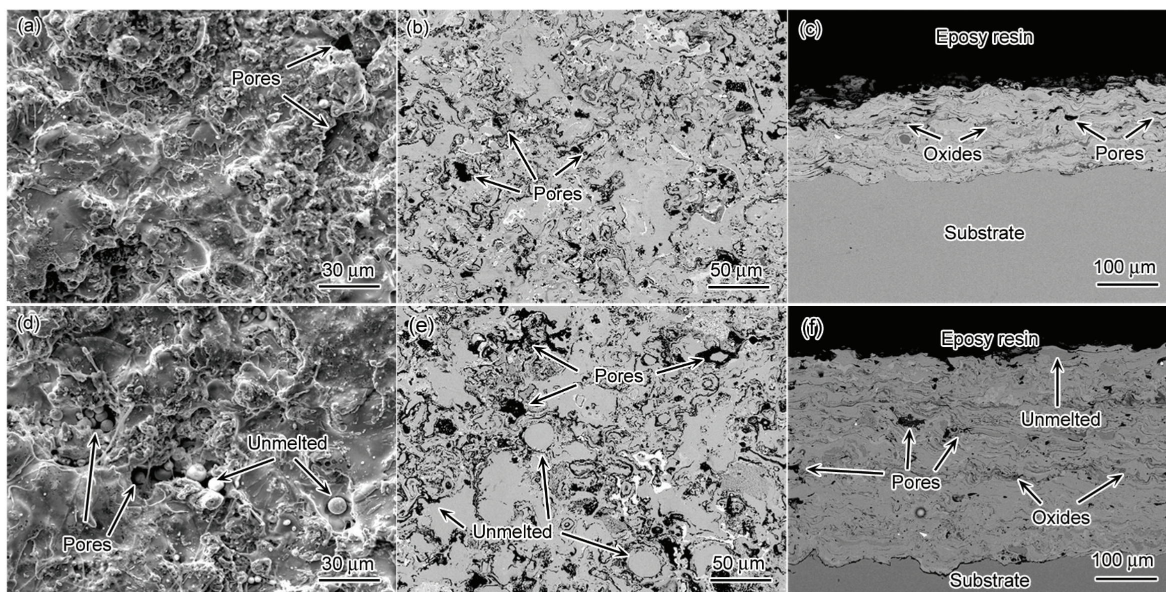



**图3** 非晶涂层表面和侧面的SEM像

**Fig.3** SEM images of as-sprayed surfaces (a, d), polished surfaces (b, e) and cross-section (c, f) of AMCs1 (a, b, c) and AMCs2 (d, e, f)

涂层相近, 约为1.1 V, 说明在$H_2SO_4$溶液中3者抵抗腐蚀能力相当. 304不锈钢钝化区宽度明显增加, 但其阳极极化曲线出现活性溶解, 随即被钝化的现象, 反映出所形成的钝化膜极不稳定、ND钢则只有

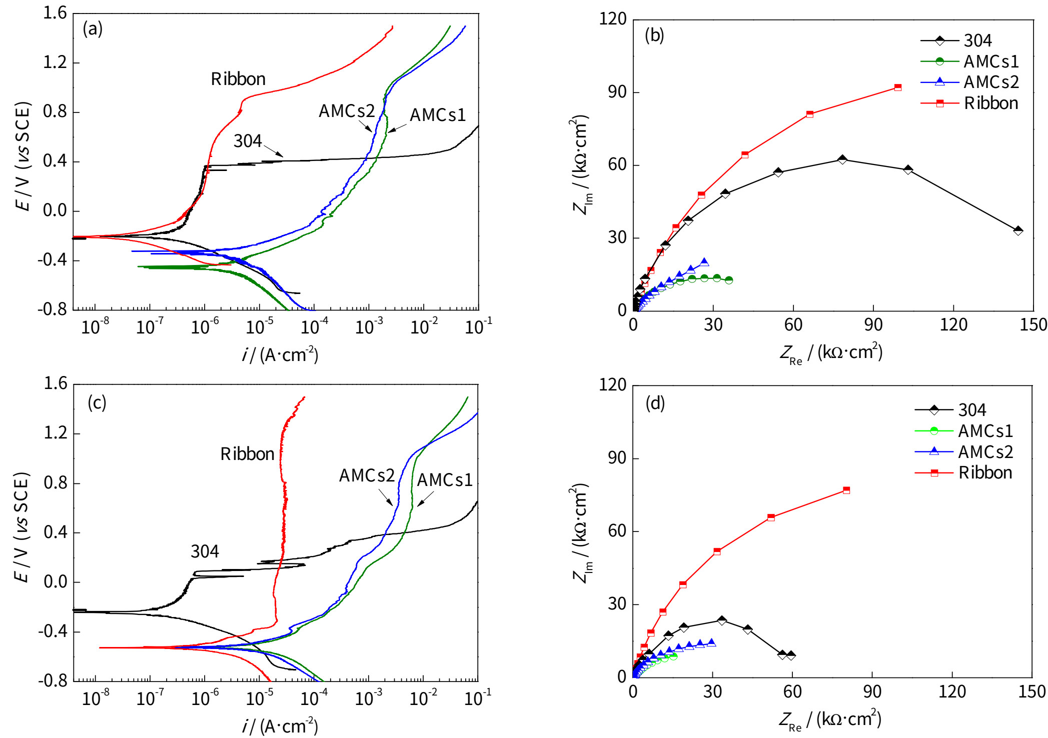



图4　非晶条带、涂层和304不锈钢在不同浓度NaCl溶液中动电位极化曲线和EIS谱

**Fig.4** Potentiodynamic polarization curves (a, c) and EIS plots (b, d) of amorphous ribbon, AMCs and 304 stainless steel in 1%NaCl (a, b) and 3%NaCl (c, d) solutions ($E$—potential, $i$—current density, $Z_{Re}$—real part of impedance, $Z_{Im}$—imaginary part of impedance)

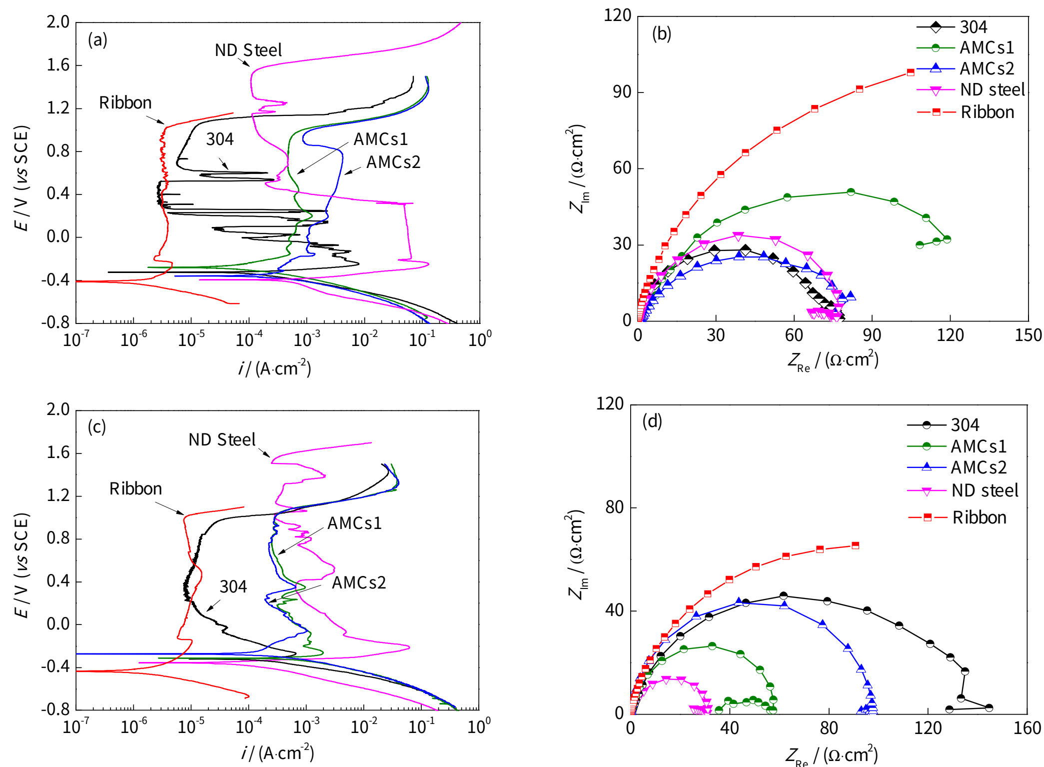



图5　非晶条带、涂层、304不锈钢和ND钢在$H_2SO_4$溶液中动电位极化曲线和EIS谱

**Fig.5** Potentiodynamic polarization curves (a, c) and EIS plots (b, d) of amorphous ribbon, AMCs, 304 stainless steel and ND steel in 20%$H_2SO_4$ (a, b) and 50%$H_2SO_4$ (c, d) solutions

在电位高于0.5 V时, 形成钝化膜时的电流密度较小, 高的电位有利于ND钢形成更为稳定的钝化膜. 此外, 其钝化膜破裂电位较高(1.6 V), 说明其抵抗腐蚀能力要高于非晶条带、涂层和304不锈钢. 在$H_2SO_4$浓度较高时(图5c), 所有材料都形成较为稳定的钝化区间, 各材料的钝化膜破裂电位与在稀$H_2SO_4$溶液中相差不大, 钝化电流密度的量级均同比下降. 不同的是, 非晶涂层AMCs1和AMCs2在2种$H_2SO_4$浓度溶液中呈现出相反的腐蚀倾向, 薄涂层AMCs1在稀$H_2SO_4$溶液中的钝化电流密度较低, 在浓$H_2SO_4$溶液中则较高. 图5b和d所示的EIS谱与极化曲线结果一致, 在稀$H_2SO_4$溶液中, 薄涂层AMCs1具有较高的阻抗值(图5b).

可见, 普通的304不锈钢和ND钢等晶体材料, 只有在浓$H_2SO_4$溶液中才具有稳定的钝化特征, 这主要与$H_2SO_4$溶液的强氧化特性相关, $H_2SO_4$浓度升高氧化作用增强[13]. 在晶体材料中晶界、第二相等缺陷处, 易累积更多的腐蚀产物, 进而抑制腐蚀介质的进一步侵蚀[20]. $H_2SO_4$浓度稀时, 薄非晶涂层形成的钝化膜更为稳定, 说明$H_2SO_4$介质有利于提高非晶涂层的钝化稳定性. 究其原因, 一方面薄非晶涂层的非晶相含量较高, 约74.9%, 高的非晶相含量有利于非晶涂层钝态稳定性的提高; 更主要的原因则是与非晶涂层在稀$H_2SO_4$和浓$H_2SO_4$溶液中形成不尽相同的钝化膜结构有关.

**2.4 铁基非晶涂层钝化膜分析**

非晶态合金的耐蚀性主要表现在其突出的耐钝化膜破裂和优异的钝化行为[21]. 非晶态合金呈单相固溶, 结构中无晶界、位错和层错等缺陷, 无成分偏析和第二相析出, 这种组织和成分的高度均匀性使其具备了良好的抗局部腐蚀的先决条件, 可以促使非晶合金在其表面迅速形成均匀、致密和覆盖性能良好的钝化膜; 其次, 添加提高其玻璃形成能力的稀土及有益的过渡族元素[22,23]等也会提高其形成固溶体相的能力, 进而提高其局部腐蚀抗力, 使得非晶合金呈现出良好的耐钝化膜破裂性能. 这种钝化膜的形成能力和稳定性除了与非晶结构相关之外, 钝化膜层中各元素的种类及含量亦具有重要影响.

在NaCl溶液中, 非晶涂层具有较低的均匀腐蚀抗力, 但钝化膜破裂电位高于304不锈钢, 这主要与2者所形成不同成分的钝化膜相关. 薄非晶涂层AMCs1和304不锈钢在1%NaCl溶液中浸泡10 h后表面钝化膜的XPS全谱见图6a. 非晶涂层表面钝化膜中包含Fe2p, Cr2p, Mo3d, Mn2p, W4f, Cl2p, O1s及C1s等特征谱线, 膜层主要由Fe, Cr, Mo, Mn, W等元素组成. 304不锈钢表面钝化膜中则只出现Fe2p, Cr2p, Ni2p, Mn2p等明显特征谱, 说明其膜层主要由Fe, Cr, Ni, Mn等元素组成[9].

对比图6a的非晶涂层和304不锈钢全谱可知, 非晶涂层表面钝化膜层中Cr, Mo和W元素的含量明显高于304不锈钢, 特别是涂层膜层中Mo的存在. 一般来说, 钝化膜中富Cr氧化物可以提高非晶合金的耐蚀性[15]. 膜层中富Mo氧化物的形成对提高其钝化能力和局部腐蚀抗力通常具有双重作用, 一是形成的$Mo^{4+}$氧化产物可以起到阻挡腐蚀介质的作用, 进而降低了膜的溶解速率, 二是富Mo氧化物可以改变钝化膜的成分, $Mo^{6+}$氧化物可以增加钝化膜的厚度(如$MoO_3$)以及稳定内层Cr氧化物(如$MoO_4^{2-}$), 达到抑制钝化膜破裂和局部腐蚀的发生[24]. 非晶涂层腐蚀后未经溅射的表面Mo3d精细谱峰见图6c, 其中Mo3d谱由彼此交叠的$3d_{5/2}$和$3d_{3/2}$谱峰构成, 主要包含了金属态$Mo^0$以及氧化态$Mo^{4+}$和$Mo^{6+}$子峰. 根据各子峰面积计算知, Mo3d谱主要为氧化态的$Mo^{4+}$, 膜层中低价的$Mo^{4+}$氧化物可极大提高钝化膜的稳定性[6], 进而有利于增加其局部腐蚀抗力. 可以说, 非晶涂层钝化膜层中Mo氧化物的存在是提高非晶涂层抗钝化膜破裂能力的主要原因. 另外, 钝化膜外层的W氧化物由于溶解速率低[25], 可抑制钝化膜层的进一步溶解, 从而提高非晶涂层的钝化能力.

在$H_2SO_4$溶液中, 非晶涂层、304不锈钢和ND钢均发生明显的钝化行为, 图5a和c的极化曲线结果表明, ND钢抵抗钝化膜破裂的能力明显强于非晶涂层和304不锈钢, 这主要由其钝化膜层中成分的差异决定. 由图6b所示XPS全谱可知, 非晶涂层和304不锈钢表面钝化膜主要元素峰位置与图6a相同, 只是峰的强度稍有不同, 说明2者在$H_2SO_4$溶液中所形成的钝化膜成分与在NaCl溶液中基本一致, 峰值的不同反映出各元素含量稍有差异. ND钢表面钝化膜的XPS全谱除了Fe2p, Cr2p, Mn2p, Ni2p, O1s及C1s特征谱线外, 还包含非晶涂层和304不锈钢不含有的Cu2p和Sb4d谱线, 以Cu2p为主. 钝化膜层中富Cu氧化物是提高材料钝化稳定的关键因素[26]. 对Cu2p谱进行分峰后的精细谱见图6d. 其中, Cu2p谱由2套彼此分开的$2p_{3/2}$和$2p_{1/2}$谱峰构成, 每个谱峰包含金属态和氧化态子峰(主要为$Cu^{2+}$和$Cu^{4+}$). 可见, ND钢在$H_2SO_4$溶液中具有较高的钝化膜破裂电位, 与膜层中形成的$Cu^{2+}$和$Cu^{4+}$氧化物密

切相关. 钝化膜层中富含的$Cu^{2+}$和$Cu^{4+}$氧化物, 提高了ND钢在$H_2SO_4$溶液中钝化膜破裂电位, 进而提高了其钝化稳定性.

另外, $H_2SO_4$溶液的浓度直接影响非晶涂层的钝

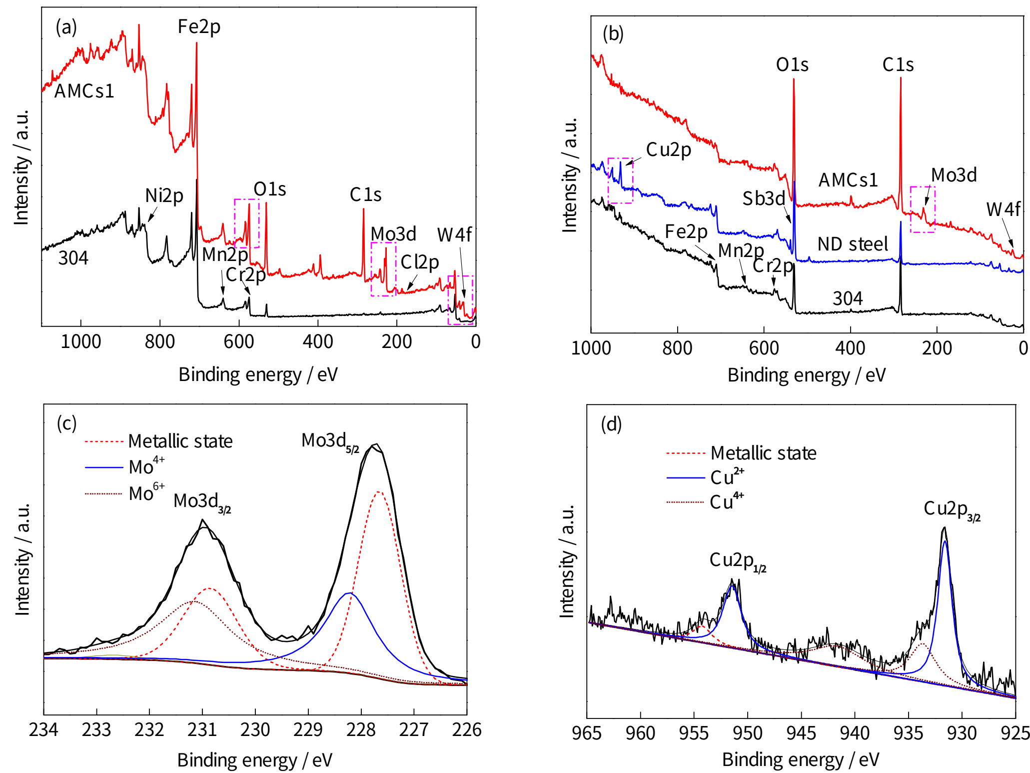



图6 非晶涂层、304不锈钢和ND钢表面在1%NaCl和20%$H_2SO_4$溶液中浸泡10 h后的XPS全谱图及Mo和Cu的精细谱峰

**Fig.6** Full survey (a, b) and Cu, Mo high resolution (c, d) XPS spectra of passive film on AMCs1, 304 stainless steel and ND steel formed in in 1%NaCl (a, c) and 20%$H_2SO_4$ (b, d) solutions for 10 h

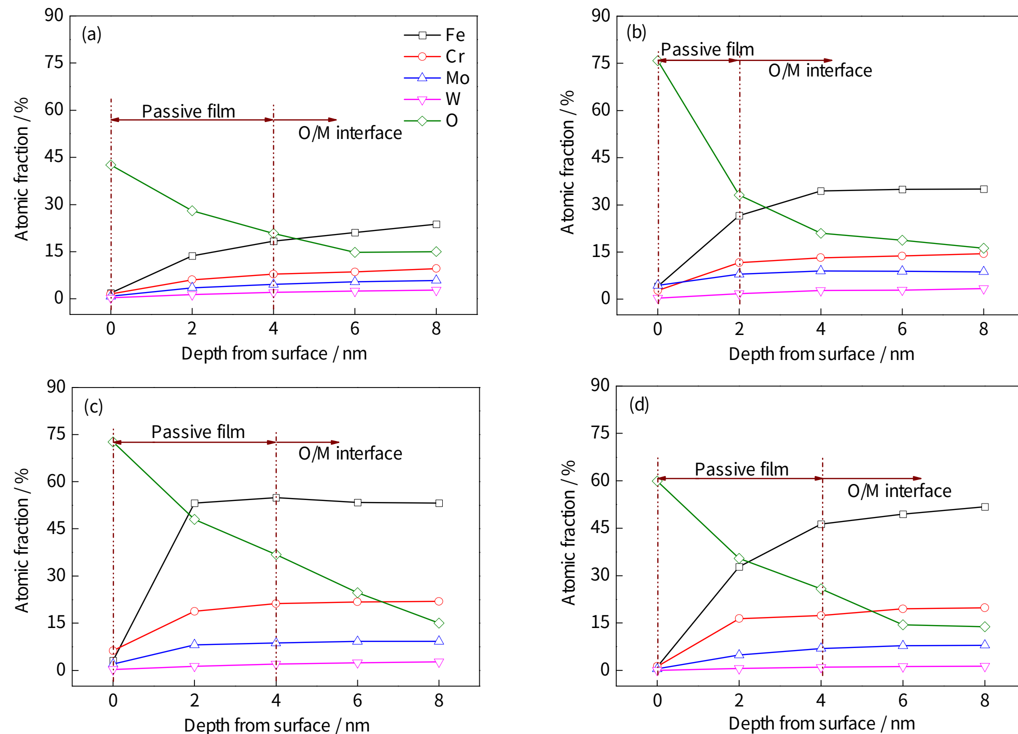



图7 非晶涂层在不同浓度$H_2SO_4$溶液中表面层各组元含量的深度分布

**Fig.7** Depth profiles of alloying components in the surface layer of AMCs1 (a, c) and AMCs2 (b, d) in 20%$H_2SO_4$ (a, b) and 50%$H_2SO_4$ (c, d) solutions (O/M—oxide/metal)

化稳定性, 薄涂层AMCs1在低浓度的$H_2SO_4$溶液中耐蚀性更优. XPS深度分析不仅能够获得涂层表面组成元素的信息, 而且能够获得垂直于表面纵深方向的第三维信息. 非晶涂层在2种$H_2SO_4$溶液中形成钝化膜的表面层各组元含量深度分布见图7. 其中, 每种元素的含量根据其峰值的面积计算. 钝化膜厚度的差异可根据氧元素的分布简单定量确定, 通常将氧含量下降到最表面层一半处定为钝化膜厚度[6,23,27]. 根据此方法计算知, 2种非晶涂层在浓$H_2SO_4$溶液中所形成的钝化膜厚度相差不大, 约4 nm, 见图7c和d. 在稀$H_2SO_4$溶液中2种非晶涂层的厚度则呈现出相反的趋势, 薄涂层AMCs1形成的钝化膜反而较厚, 约4 nm (厚涂层AMCs2膜层厚约2 nm), 见图7a和7b. 可见, 薄涂层AMCs1在稀$H_2SO_4$溶液中具有优异的耐蚀性与其表面形成较厚的钝化膜相关.

可以确定, 非晶结构的出现有益于提高涂层在稀$H_2SO_4$介质中钝化稳定, 制备高非晶含量的涂层是实现其在$H_2SO_4$介质中稳定应用的关键.

## 3 结论

(1) 采用超音速火焰喷涂技术可制备高非晶含量的FeCrMoMnWBCSi非晶合金涂层, 涂层组织均匀、与基体结合力良好、孔隙率低.

(2) 在NaCl溶液中, 铁基非晶涂层具有优异的抗钝化膜破裂能力和较低的均匀腐蚀抗力. 涂层钝化膜中高含量的Cr, Mo, W等提高了钝化稳定性, $Mo^{4+}$氧化物的存在增加了其钝化膜破裂阻力. 涂层中孔隙的形成降低了均匀腐蚀抗力, 降低孔隙是提高非晶涂层在含氯介质钝化稳定性的关键.

(3) 在$H_2SO_4$溶液中, 铁基非晶涂层具有稳定的钝化特征, 非晶结构有助于涂层在稀$H_2SO_4$溶液中的钝化. 较高的非晶含量致使形成较厚的钝化膜, 提高了钝化稳定性. 制备高非晶含量的涂层是提高其在$H_2SO_4$介质中钝化稳定性的前提.

## 参考文献


[1] Hashimoto K. *Corrosion*, 2002; 58: 715

[2] Inoue A, Shinohara Y, Gook J S. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 1427

[3] Branagan D J, Swank W D, Haggard D C, Fincke J R. *Metall Mater Trans*, 2001; 32A: 2615

[4] Wang Y, Zheng Y G, Ke W, Sun W H, Wang J Q. *Mater Corros*, 2012; 63: 685

[5] Liu D Y, Wang C, Zhang H F, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 209
(刘冬艳, 王 成, 张海峰, 胡壮麒. 金属学报, 2005; 41: 209)

[6] Wang Y, Jiang S L, Zheng Y G, Ke W, Sun W H, Wang J Q. *Corros Sci*, 2012; 63: 159

[7] Ni H S, Liu X H, Chang X C, Hou W L, Liu W, Wang J Q. *J Alloys Compd*, 2009; 46: 163

[8] Farmer J, Chol J S, Saw C, Haslam J, Day D, Hailey P, Lian T, Rebak R, Perepezko J, Payer J, Branagan D, Beardsley B, Amato A D, Aprigliano L. *Metall Mater Trans*, 2009; 40A: 1289

[9] Wang Y, Zheng Y G, Ke W, Sun W H, Hou W L, Chang X C, Wang J Q. *Corros Sci*, 2011; 53: 3177

[10] Zhang C, Liu L, Chan K C, Chen Q, Tang C Y. *Intermetallics*, 2012; 29: 80

[11] Wang S, Cheng J, Yi S H, Ke L. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2014; 24: 146

[12] Chen Q J, Hu L L, Zhou X L, Hua X Z. *Rare Met Mater Eng*, 2012; 41: 512
(陈庆军, 胡林丽, 周贤良, 华小珍. 稀有金属材料与工程, 2012; 41: 512)

[13] Wang Y, Jiang S L, Zheng Y G, Ke W, Sun W H, Wang J Q. *Corros Sci*, 2012; 63: 159

[14] Guo J H, Wu J W, Ni X J, Li D R, Lian F Z, Lu Z C. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 780
(郭金花, 吴嘉伟, 倪晓俊, 李德仁, 连法增, 卢志超. 金属学报, 2007; 43: 780)

[15] Pang S J, Zhang T, Asami K, Inoue A. *Corros Sci*, 2002; 44: 1847

[16] Wang S L, Yi S. *Intermetallics*, 2010; 18: 1950

[17] Liu X Q, Zheng Y G, Chang X C, Hou W L, Wang J Q, Tang Z, Burgess A. *J Alloys Compd*, 2009; 484: 300

[18] Wang A P, Chang X C, Hou W L, Wang J Q. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 537
(王爱萍, 常新春, 侯万良, 王建强. 金属学报, 2006; 42: 537)

[19] Cao C N, Zhang J Q. *Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Beijing: Science Press, 2002: 118
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002: 118)

[20] Pardo A, Merino M C, Otero E, Lo'pez M D, M'hichet A. *J Noncryst Solids*, 2006; 352: 3179

[21] Wang W H. *Prog Phys*, 2013; 33: 177
(汪卫华. 物理学进展, 2013; 33: 177)

[22] Scully J R, Payer J H. *J Mater Res*, 2008; 22: 302

[23] Wang Z M, Ma Y T, Zhang J, Hou W L, Chang X C, Wang J Q. *Electrochim Acta*, 2008; 54: 261

[24] Lloyd A C, Noel J J, McIntyre S, Shoesmith D W. *Electrochim Acta*, 2004; 49: 3015

[25] Habazaki H, Kawashima A, Asami K, Hashimoto K. *J Electrochem Soc*, 1991; 138: 76

[26] Maurice V, Strehblow H H, Marcus P. *J Electrochem Soc*, 1999; 146: 524

[27] Pedraza F, Roman E, Cristobal M J, Hierro M P, Perez F J. *Thin Solid Films*, 2002; 414: 231


(责任编辑:罗艳芬)